Chemical Lib.
PERIODICAL ROOM
REGEIVED
SEP 25 1915
UNIV. OF MICH.
LIBRARY

Geschlossen am 8. Juli 1915.

1915 No. 13.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 92.

ERSTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1.50, nach dem Auslande ℳ 2.50.*

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch, Friedr. Achterfeldt und Rud. Soufert: Isomere Hydrazone der Glyoxylsäure 1

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

O. M. Halse: Über einige höhere Homologe des Cyclohexans 40

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Richard von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Isomere Hydrazone der Glyoxylsäure;

von

M. Busch, Friedr. Achterfeldt und **Rud. Seufert.**

Die Glyoxylsäurehydrazone nehmen in der Chemie der Hydrazone eine historische Stellung ein, insofern bei einem Vertreter dieser Gruppe, dem Phenylhydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure[1]) zum ersten Male zwei Isomere aufgefunden worden sind und die Erforschung der Hydrazonisomerie somit hier ihren Ausgang nimmt. Unter solchen Umständen mag es auffallen, daß die schon früher[2]) entdeckte und seitdem auf verschiedenen Wegen erhaltene Stammsubstanz, das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure, immer nur in ein und derselben Form in der Literatur auftaucht. — Durch eine Untersuchung von Busch und Meussdörffer[3]) sind die Hydrazone der Glyoxylsäure neuerdings leicht zugänglich geworden, und bei dieser Gelegenheit konnten auch in einem einzigen Falle, beim o-Bromphenylhydrazon, zwei Formen isoliert werden, die sich in Schmelzpunkt und Löslichkeit deutlich voneinander unterscheiden. Diese Beobachtung gab die Anregung zu einer weiteren Durchforschung des Gebietes, bei der zunächst einmal die Bedingungen festgestellt werden sollten, welche die Bildung der einen oder anderen Hydrazonform begünstigen. Sodann hofften wir in den Glyoxylsäurehydrazonen ein geeignetes Material zu finden, um das Verhalten von Hydrazonisomeren eingehender studieren und eventuell die Konfiguration der Isomeren bestimmen zu können, ein Problem, das zu Beginn

[1]) H. C. Fehrlin, Ber. 23, 1574 (1890).
[2]) Elbers, Ann. Chem. 227, 353 (1885).
[3]) Dies. Journ. [2] 75, 121 (1907).

unserer Untersuchung noch ungelöst war, da die Hydrazone im Gegensatz zu den Oximen sich der experimentellen Behandlung schwer zugänglich erwiesen. Wenn nun auch inzwischen eine einwandfreie Konfigurationsbestimmung an anderer Stelle, bei den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester[1]), gelungen ist und damit die Frage der Hydrazonisomerie prinzipiell gelöst erscheint, so hat doch die vorliegende Untersuchung zu Beobachtungen geführt, die für das Gebiet der Stereochemie nicht ohne Interesse sind.

Wie bereits bemerkt, war das Glyoxylsäurephenylhydrazon bisher nur in einer Form, Nadeln vom Schmp. 137°, bekannt. Trotzdem uns auf der Suche nach dem Isomeren ein Fingerzeig in dem Befund von Busch und Meussdörffer (a. a. O.) gegeben war, nach dem die beiden Isomeren des o-Bromphenylhydrazons eine sehr verschiedene Löslichkeit in Benzol besitzen, blieben unsere Bemühungen zunächst ohne den gewünschten Erfolg. Neben der bekannten, in Benzol sehr schwer löslichen Form des Phenylhydrazons wurde bei der Darstellung aus Dichloressigsäure und Phenylhydrazin ein leicht lösliches Produkt nicht oder nur in minimaler Menge aufgefunden. Die zahlreichen Versuche, die daraufhin mit Phenylhydrazin und dessen kernsubstituierten Derivaten durchgeführt wurden, ergaben als bemerkenswertes Resultat, daß die Bildung des einen oder anderen Isomeren abhängig ist einerseits von den Bedingungen, unter denen man die Reaktion zwischen Dichloressigsäure und Hydrazin einleitet, andererseits von der Stellung des Substituenten im Kern des Arylhydrazins und zwar:

1. Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Arylhydrazin in Gegenwart der zur Bindung der frei werdenden Salzsäure erforderlichen Menge von Alkalicarbonat oder Bicarbonat entsteht vorzugsweise oder ausschließlich die in Benzol schwer lösliche Form des Hydrazons; sie sei als α-Form bezeichnet.

2. Die Bildung der in Benzol leicht löslichen β-Form wird durch Ätzalkali begünstigt; die Menge der β-Form steigt bis zu gewisser Grenze mit der Konzentration

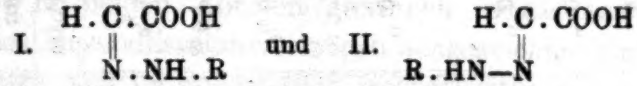
[1]) Busch, Ber. 45, 73; vgl. auch Forster u. Zimmerli, Chem. Soc. 97, 2156 ff.

der Reaktionsflüssigkeit an OH-Ion. Arbeitet man also mit überschüssigem Alkalihydroxyd, so resultieren vorwiegend die β-, bei Alkalicarbonat oder Bicarbonat die α-Formen der Hydrazone.

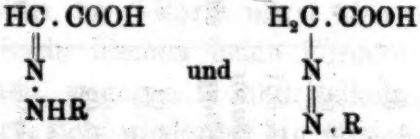
3. Substitution in Meta- oder Parastellung des Phenylhydrazins übt keinen wesentlichen Einfluß aus, dagegen erscheint bei Besetzung der Orthostellung die β-Form die bevorzugte und zwar derart, daß je nach der Natur des Substituenten die α-Form schließlich ganz zurücktritt. Wirken beide, der β-Verbindung günstigen Momente zusammen, so entsteht diese ausschließlich, jedenfalls aber als Hauptprodukt; der Einfluß eines Orthosubstituenten kann auch so überwiegen, daß selbst bei Anwendung von Alkalicarbonat nicht die Spur α-Verbindung gefunden wird.

Die Ergebnisse der von Herrn Achterfeldt durchgeführten Versuchsreihen sind in folgender Tabelle (S. 4) zusammengestellt, welche die obwaltenden Verhältnisse deutlich zum Ausdruck bringt. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren in den Reaktionsprodukten aufgefunden wurden.

Was die Natur der vorliegenden Isomerie anbetrifft, so ist Dimorphie ausgeschlossen, es kann sich nur um chemische Isomerie, Stereoisomerie im Sinne der Formeln



oder Desmotropie, d. h. Hydrazon- und Azoform



handeln. Für die Beurteilung kommen folgende Momente in dem Verhalten der Isomeren in Betracht.

1. Den beiden Formen entsprechen zwei Reihen von Salzen, Estern und Benzoylverbindungen; die Isomerie bleibt also in den Derivaten erhalten.

2. Die Säuren wie die Ester erscheinen in reinem Zustande, falls keine auxochrome Gruppe im Kern der Hydrazinkomponente sich befindet, farblos bis schwach gelb, ein

Glyoxylsäure-hydrazon des		Schmelzpunkte	Überschüssiges Ätzkali wurde zu Beginn der Operation in einer Portion zugesetzt. Ausbeute an		Das Ätzkali wurde allmählich hinzugefügt Ausbeute an		Pottasche allmählich hinzugefügt Ausbeute an		Anwendung von Natriumbicarbonat unter Einleiten von Kohlensäure. Ausbeute an	
			α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form	α-Form	β-Form
Phenylhydrazin	α	138°	70 %	30 %	95 %	5 %	100 %	0 %	100 %	0 %
	β	128°								
as. m-Xylyl- . .	α	125°	5 „	95 „	20—40 %	60—80 %	30 „	70 „	viel	sehr wenig
	β	111°								
vic. m-Xylyl- .	α	142°	0 „	100 „	0 %	100 %	25 „	75 „	33 %	66 %
	β	115°								
ps-Cumyl- . . .	α	145°	0 „	100 „	—	—	wenige %	Hauptmenge	—	—
	β	127°								
o-Anisyl-	nur β-Form	115°	0	100 „	0 „	100 „	0 %	100 %	0 „	100 „
o-Chlorphenyl-	α	153°	0 „	100 „	—	—	30 „	70 „	30—40 %	60—70 %
	β	142°								
o-Bromphenyl-	α	160°	—	—	0 „	100 „	30 „	70 „	33 %	66 %
	β	147°								
p-Bromphenyl-	α	137°	40 „	60 „	80 „	20 „	—	—	—	—
	β	121°								
m-Bromphenyl-	α	136°	—	—	75 „	25 „	—	—	mehr α-Form wie bei Gegenwart von Kalilauge	
	β	122°								
o-Jodphenyl- . .	nur β-Form	156°	—	—	0 „	100 „	0 „	100 „	0 %	100 %
p-Jodphenyl- . .	α	155°	—	—	75 „	25 „	—	—	—	—
	β	135°								

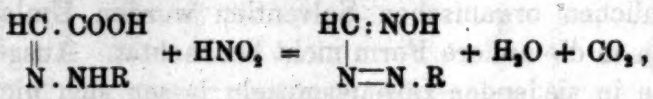
markanter Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist hier nicht zu erkennen.

3. Die Säuren sind ziemlich stabiler Natur, d. h. in den gebräuchlichen organischen Solventien wurden Umlagerungen der einen in die andere Form nicht beobachtet. Ausgedehntere Versuche in siedenden Lösungsmitteln lassen sich nicht durchführen, da die Säuren hierbei mehr oder weniger leicht der Zersetzung anheimfallen. Mineralsäuren, alkoholische Salzsäure oder Schwefelsäure, vermögen die β-Verbindungen mehr oder weniger vollständig zu isomerisieren. Die Lösungen der Alkalisalze erleiden im Gegensatz zu dem Phenylhydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure (vgl. oben) auch bei überschüssigem Ätzalkali keine Veränderung, doch scheint unter besonderen Verhältnissen eine Umlagerung der α- in die β-Form möglich, wenn nämlich die Hydrazinkomponente die Bildung der β-Form besonders begünstigt. So bleibt α-Glyoxylsäurephenylhydrazon in siedender Lauge unverändert, während das α-Orthobromphenylhydrazon unter den gleichen Bedingungen teilweise in die β-Verbindung umgewandelt wurde. Versuche über Umlagerungen im Schmelzfluß sind bei den Säuren nicht durchführbar, da diese sich durchweg nur unter tiefgreifender Zersetzung verflüssigen. Es wurden deshalb die recht beständigen Methylester der Säuren herangezogen, die sich bei geeignetem Verfahren in beiden Formen gewinnen lassen und zugleich durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Diese Ester lagern sich im Schmelzfluß wechselseitig ineinander um, derart, daß nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem die β-Form meist überwiegt. In indifferenten Lösungsmitteln bleiben beide Formen auch bei Siedetemperatur erhalten, wogegen in methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure sich wiederum ein Gleichgewicht mit vorwiegend α-Form einstellt.

4. Durch Essigsäureanhydrid wurden die Ester acetyliert, jedoch gehen aus beiden Isomeren die gleichen Acetylverbindungen hervor, und zwar leiten diese sich von der α-Form ab; Essigsäureanhydrid wirkt also bei den β-Verbindungen gleichzeitig umlagernd.

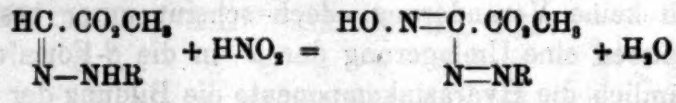
5. Zinkstaub in essigsaurer Lösung greift keines der beiden Isomeren an.

6. Salpetrige Säure reagiert mit beiden Formen der Hydrazonsäuren unter Bildung von Azoformaldoximen, die selbst nur in einer Form auftreten:



doch bleiben manche orthosubstituierte Arylhydrazone, z. B. die o-Brom-, o-Jod- und o-Nitroverbindung[1]), durch salpetrige Säure unberührt.

Bei den Estern vermag salpetrige Säure nur die α-Formen anzugreifen, wobei normalerweise Arylazoformaldoximcarbonsäureester resultieren:



7. Dialkylhydrazone, $R_2N.N{:}CH.COOH$, aus asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen und Dichloressigsäure konnten nur in einer Form gewonnen werden.

8. Die β-Formen der Säuren sind stärker sauer als die Isomeren; die elektrische Leitfähigkeit des α-Glyoxylsäurephenylhydrazons z. B. übertrifft die der β-Verbindung um das $2^1/_2$-fache.

Die unter 1—4 angeführten Eigenschaften unserer Hydrazonisomeren lassen sich sowohl mit der Annahme von Stereoisomerie als auch der von Desmotropie vereinbaren. Bezüglich des Verhaltens der Ester gegen salpetrige Säure (6) ist nicht zu leugnen, daß es in der Verschiedenheit der oben verzeichneten beiden Konfigurationen keine zufriedenstellende Deutung findet, aber auf den ersten Blick erklärlich erscheint, wenn man der α-Verbindung die Azo-, der β-Verbindung die Hydrazonform

zuschreiben würde, da bei dieser Formulierung die α-Form für die Bildung der Azoformaldoxime besonders begünstigt erscheint. Demgegenüber ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der Aufbau der Azoformaldoxime nach den eingehenden Unter-

[1]) Vgl. Busch u. Meussdörffer, dies. Journ. [2] 75, 123.

suchungen von Bamberger und Pemsel[1]) über Nitrosoverbindungen als Zwischenstufe führt; letztere können aber ebenso gut aus dem Hydrazon wie aus der Azoverbindung hervorgehen

$$ON.C.CO_2CH_3 \quad \text{und} \quad ON.HC.CO_2CH_3$$
$$\| \qquad\qquad\qquad |$$
$$N-NH.R \qquad\qquad N=N.R\ ;$$

wenn hierbei auch möglicherweise im ersten Falle größere Schwierigkeiten bei der Umlagerung in die Oximform obwalteten, so sollte doch die Nitrosoverbindung in beiden Fällen entstehen können. Tatsächlich reagieren aber die β-Ester nicht oder außerordentlich schwer mit salpetriger Säure, die Indifferenz gegen dieses Reagens darf somit ebensowenig für wie gegen die Hydrazonformel in Anschlag gebracht werden.

Die Tatsache, daß bei Dialkylhydrazonen,

$$HC.COOH$$
$$\|$$
$$N.NR_2\ ,$$

Isomere nicht aufgefunden werden (7), spricht gegen Stereoisomerie und damit für Desmotropie, die hier nur eine Form voraussehen läßt. Abgesehen davon, daß die Beweiskraft eines derartigen negativen Befundes nicht zu hoch angeschlagen werden darf, sind auf der anderen Seite ebenso all unsere Bemühungen, eine zweite Form des Brenztraubensäurephenylhydrazons,

$$CH_3.C.COOH$$
$$\|$$
$$N.NHC_6H_5\ ,$$

zu entdecken, ohne Erfolg geblieben, obwohl hier stereoisomere und desmotrope Formen denkbar sind, zwei isomere Ester dieser Säure auch bereits von Simon[2]) aufgefunden wurden.

Was die Farbe der Isomeren anbetrifft, so wird man bei unserer verhältnismäßig geringen Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse zwar annehmen dürfen, daß Azokörper der gedachten Art gefärbt, und zwar stärker gefärbt erscheinen werden wie die Hydrazone. Da aber tatsächlich in dieser Beziehung nur minimale oder keine Unterschiede zwischen unseren Isomeren zutage treten, eine eigentliche Färbung auch für gewöhnlich nicht vorhanden ist, so kann dies nur zugunsten von Stereoisomerie sprechen. Dabei ist allerdings zu bemerken,

[1]) Ber. 36, 347. [2]) Compt. rend. 181, 682.

daß auch positiv als stereoisomer erwiesene Formen recht verschieden gefärbt sein können, wie sich bei gewissen Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern[1]) in markanter Weise gezeigt hat.

Direkt gegen Desmotropie der gedachten Art spricht das unter 5. erwähnte Verhalten gegen Zinkstaub–Essigsäure. Würde eins der beiden Isomeren die Azoform besitzen, so sollte dieses in dem genannten Reduktionsgemisch spielend leicht Wasserstoff aufnehmen und in die entsprechende Hydrazonverbindung übergeführt werden, wie dies z. B. auch bei den, unseren hier gedachten Azoverbindungen nahestehenden Azoformaldoximen der Fall ist[2]); dagegen werden Hydrazone von Zinkstaub und Essigsäure nur schwer angegriffen.

Bezüglich der Verschiedenheit der Dissoziationskonstante bleiben die isomeren Hydrazonglyoxylsäuren im Rahmen der durch die wertvollen Untersuchungen von Roth und Stoermer[3]) für Stereoisomere festgestellten Verhältnisse. Die in Benzol leicht lösliche, niedriger schmelzende Form erweist sich als die stärkere Säure. Unser Befund weicht allerdings insofern von der Roth-Stoermerschen Regel ab, als unsere niedriger schmelzenden Isomeren nicht als ausgesprochen labile Formen auftreten, vielmehr je nach der Hydrazinkomponente oder je nach den Bedingungen (im Schmelzfluß) sich als die stabileren erweisen. Es gibt sich also hier eine Analogie mit den stereoisomeren Oximen zu erkennen. Ferner sei an dieser Stelle der weiteren Analogie mit den isomeren Hydrazonen des Ketocyanessigesters, dem sogenannten Benzolazocyanessigester[4]),

$$\begin{matrix} NC.C.CO_2R \\ \| \\ N.NHR \end{matrix}\,,$$

gedacht, die nach Hantzsch und Thomson[5]) ebenfalls ungleich sauer sind und als Stereoisomere angesehen werden müssen, nachdem deren Acetylverbindung in zwei Formen existiert.

---

[1]) Ber. 34, 1119; dies. Journ. [2] 84, 293.

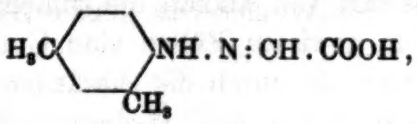
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 377; Ber. 35, 58.

[3]) Ber. 46, 260.

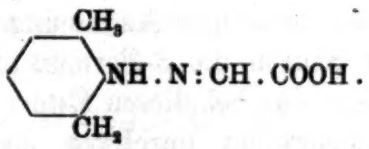
[4]) Krückeberg, dies. Journ. [2] 46, 579; 49, 321; Weisbach, ebenda 67, 395.

[5]) Ber. 38, 2266.

Von besonderem Interesse scheinen uns für die Beurteilung der vorliegenden Isomeriefrage die eingangs mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Bildung der einen oder anderen Form des Arylhydrazons. Aus der ziemlich umfangreichen Beobachtungsreihe geht mit hinreichender Deutlichkeit hervor, daß nicht die Natur des Substituenten, sondern seine **Stellung** zur Hydrazingruppe zur Geltung kommt. Während beim Phenylhydrazon der Glyoxylsäure die Tendenz zur Bildung der α-Form so sehr überwiegt, daß die β-Verbindung nur unter bestimmten Bedingungen entsteht, tritt sie schon beim as. m-Xylylhydrazon,



zurück und verliert sich vollends beim diorthosubstituierten vic. m-Xylylhydrazon,



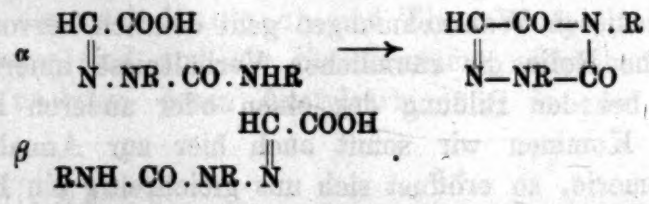
Die Orthostellung einer Methylgruppe macht sich also bereits deutlich bemerkbar, erheblich stärker wirkt orthoständiges Methoxyl, Chlor oder Brom, bis schließlich bei orthoständigem Jod unter keiner Bedingung die α-Form mehr auftritt. Wie bei den bekannten V. Meyerschen Untersuchungen über Veresterung der Benzolcarbonsäuren steht also auch hier die Wirkung des Orthosubstituenten in direktem Verhältnis zu seiner Raumerfüllung.

Aus diesen Wahrnehmungen geht deutlich hervor, welch wesentliche Rolle die räumlichen Verhältnisse innerhalb der Molekel bei der Bildung des einen oder anderen Isomeren spielen. Kommen wir somit auch hier zur Annahme von Stereoisomerie, so eröffnet sich uns gleichzeitig ein Blick auf die jeder Form zukommende Konfiguration. Die durch Orthosubstitution in höherem oder geringerem Maße begünstigte Bildung der β-Formen kann unserer Ansicht nach nur damit zusammenhängen, daß der so substituierte Hydrazinrest von der Carboxylgruppe abgedrängt wird und eine günstigere Lage

neben dem kleineren Wasserstoffatom findet, der α-Form also die erste, der β-Form die zweite Formel entspricht:

Unter normalen Verhältnissen erscheint die α-Form als die begünstigte, vermutlich, weil der basische Hydrazinrest von der Carboxylgruppe angezogen wird. Da bei dieser Konfiguration die Carboxylgruppe stärker abgesättigt erscheint, so könnte man darin gleichzeitig eine Deutung der geringeren Acidität der α-Form finden. Andererseits leuchtet auch ein, warum die Gegenwart von Ätzkali die Bildung der β-Form zu begünstigen und in gewissen Fällen eine Umlagerung in diese zu bewirken vermag, da durch die Absättigung der Carboxylgruppe ihre Wirkung auf den Hydrazinrest aufgehoben erscheint und die Molekel nun das Bestreben haben wird, sich in die sterisch günstigere Transform einzustellen. Ganz im Einklang mit einer derartigen Auffassung steht ferner, daß bei den Estern der Säuren die β-Formen als die begünstigteren erscheinen, insofern das bei diesen Estern im Schmelzfluß sich einstellende Gleichgewicht durchweg die β-Form in überwiegender Menge aufweist.

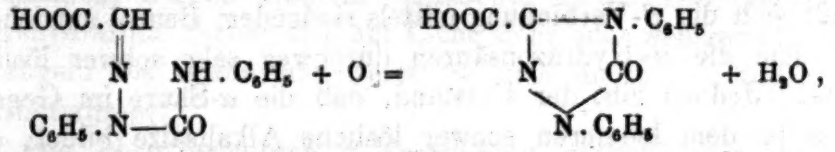
Schließlich haben wir uns bemüht, die Konfiguration der beiden Formen auch direkt auf experimentellem Wege zu bestimmen. Wir hofften, durch Anlagerung von Cyanat an die Hydrazone Semicarbazone zu gewinnen, von denen die Abkömmlinge der α-Form im Gegensatz zu den Isomeren zur Ringkondensation befähigt sein sollten, wie folgendes Formelbild erkennen läßt:



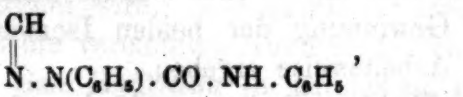
Die diesbezüglichen Versuche scheiterten an der Unmöglichkeit, Phenylcyanat an die Hydrazonsäuren zu addieren, auch die Ester zeigen auffallende Indifferenz. Einen wirklichen Erfolg hatten wir nur beim Methylester der β-Phenylhydrazonglyoxylsäure, doch wurde das Cyanat erst beim Erhitzen auf

die Umlagerungstemperatur aufgenommen. Wir erhielten neben einem einheitlichen Semicarbazon ein Öl, in dem durch Umlagerung entstandener β-Ester vorliegen dürfte. Das wahrscheinlich von der α-Form sich ableitende Semicarbazon zeigte keine Neigung zur Ringkondensation. Aus den beiden Estern der as. m-Xylylhydrazon- wie der ps-Cumylhydrazonglyoxylsäure konnten wir Semicarbazone nicht oder nur in geringem Betrage erhalten; zu der ohnehin schon vorhandenen Indifferenz gegen Cyanat scheint hier noch das orthoständige Methyl reaktionshindernd zu treten.

Auch die Versuche, durch Oxydation des Semicarbazons im Sinne folgender Gleichung zu einem Triazolderivat zu gelangen,



schlugen fehl, während dieser Prozeß bei dem analog gebauten Benzal-2,4-diphenylsemicarbazon,



ziemlich glatt von statten geht.[1]) Dieses abweichende Verhalten spricht also für die angenommene Synform des α-Semicarbazons.

Überblickt man das Gesamtergebnis unserer Untersuchung, so wird man kaum noch ernstlichen Zweifel hegen, daß in den isomeren Glyoxylsäurehydrazonen Stereoisomere vorliegen und den α- und β-Formen die ihnen oben zugewiesene Konfiguration entspricht. Unaufgeklärt bleibt einstweilen noch das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen salpetrige Säure, das den Gegenstand weiteren Studiums bilden soll.

Experimentelles.

A. Hydrazone der Glyoxylsäure.

Die beiden Phenylhydrazone der Glyoxylsäure.

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Alkalicarbonat entsteht nach

[1]) Busch u. Walter, Ber. 36, 1360.

Busch und Meussdörffer[1]) das zuerst von Elbers[2]) beschriebene Glyoxylsäurephenylhydrazon vom Schmp. 137°, das wir als α-Verbindung bezeichnen. Verwendet man zur Bindung der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure Alkalihydroxyd, und zwar derart, daß man die entsprechende Menge Lauge innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden hinzugefügt, so daß die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt, so ändert sich das Resultat nur insofern, als die Ausbeute an α-Hydrazon steigt; von der isomeren β-Verbindung entstehen höchstens Spuren. Um letztere zu gewinnen, ist die ständige Gegenwart überschüssigen Alkalihydroxyds erforderlich. Dem beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure anfallenden Gemenge der Isomeren läßt sich die β-Verbindung mittels siedendem Benzol entziehen, in dem die α-Hydrazonsäuren durchweg sehr schwer löslich sind. Jedoch gibt der Umstand, daß die α-Säure im Gegensatz zu dem Isomeren schwer lösliche Alkalisalze bildet, die aus den alkalischen Lösungen durch Essigsäure gefällt werden, die Möglichkeit an die Hand, diese Säure direkt abzutrennen. Für die Gewinnung der beiden Isomeren hat sich hiernach folgende Arbeitsweise ergeben.

10 g Dichloressigsäure, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, werden unter Kühlung mit 17 g Ätzkali (4 Mol.) in 30 ccm Wasser zusammengebracht, 8 g Phenylhydrazin mit etwas Alkohol hinzugegeben und die Flüssigkeit ca. 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Alsdann läßt man den Alkohol abdestillieren und entzieht der Flüssigkeit das nicht in Reaktion getretene Hydrazin durch Ausschütteln mit Äther.[3]) Nachdem die Flüssigkeit durch Erwärmen von dem aufgenommenen Äther befreit, säuert man mit Essigsäure an, worauf das Kaliumsalz der α-Säure als gelbliche bis bräunlichgelbe, krystallinische Masse sich auszuscheiden beginnt. Man läßt die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 133. [2]) Ann. Chem. 227, 353.

[3]) Abgesehen von der Wiedergewinnung des eventuell wertvollen Hydrazins empfiehlt sich die Entfernung dieser Basen, da sie ebenfalls schwer lösliche Salze mit den Hydrazonglyoxylsäuren bilden, die beim Ansäuern ausfallen. Man erhält dann ein Gemenge von Alkali- und Hydrazinsalz, bei dessen Zerlegung durch überschüssige Salzsäure neben der Hydrazonsäure auch das Chlorhydrat des Hydrazins eventuell zur Abscheidung kommen kann.

Flüssigkeit nun eine halbe Stunde lang unter Kühlung stehen, saugt ab und fällt aus dem Filtrat durch Salzsäure in reichlichem Überschuß die β-Säure aus.

Das Kaliumsalz (vgl. unten) wird unter Zusatz von etwas Lauge in Wasser gelöst und die Hydrazonsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, wobei wiederum die Mineralsäure in starkem Überschuß anzuwenden ist. Mit einiger Vorsicht kann man hierbei gefärbte Nebenprodukte (Formazylcarbonsäure), die sich zunächst als rotes, schmieriges Öl abscheiden, entfernen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man das α-Hydrazon in meist bräunlich gefärbten, glänzenden, derben Nadeln. Ausbeute 4,5 g. Die Glyoxylsäurehydrazone färben sich am Licht mehr oder weniger schnell braungelb bis braun und zersetzen sich meist bei längerem Aufbewahren.

Die oben erhaltene β-Verbindung enthält noch einige Prozent des Isomeren beigemengt, von dem sie durch Auskochen mit Benzol getrennt wird. Man extrahiert zweimal mit je 50 ccm Benzol, engt die vereinigten Auszüge auf ca. $^1/_4$ des Volumens ein, wobei das Hydrazon in gelblichen Krystallbüscheln (Nadeln) anfällt. Den Rest gewinnt man aus der weiter konzentrierten Mutterlauge duch Zusatz von Petroläther. Ausbeute 2 g. — Bei der Darstellung dieser wie der unten beschriebenen Hydrazonglyoxylsäuren ist es nicht günstig, allzugroße Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, da hierdurch die Ausbeute beeinträchtigt wird.

α-Glyoxylsäurephenylhydrazon. Die α-Verbindung[1]) schmilzt unscharf gegen 138°, bei 142°—143° beginnt lebhafte Zersetzung unter Aufschäumen. Wie Busch und Meussdörffer a. a. O. bereits angegeben, zeigen die Glyoxylsäurehydrazone durchweg keine scharfen Schmelzpunkte, sie sintern, werden braun und zersetzen sich mit oder bald nach dem Schmelzen unter Gasentwicklung; je nach der Art des Erhitzens werden sich immer gewisse Differenzen bei der Schmelzpunktsbestimmung ergeben. Das α-Phenylhydrazon ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton, löslich in Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, auch in Chloroform,

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 134.

unlöslich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich Alkohol am besten.

Das β-Glyoxylsäurephenylhydrazon ist in den meisten Solventien etwas leichter löslich wie das Isomere, ganz erheblich leichter in Benzol und Toluol, die bei Siedetemperatur erhebliche Mengen der Substanz aufnehmen. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in gelblichen, glänzenden Nädelchen, die gegen 125° zu sintern beginnen und bei weiterem Erhitzen unter Dunkelfärbung und Blasenentwicklung sich zersetzen; beim Eintauchen in ein Schwefelsäurebad von 128° bis 129° schmelzen sie unter Aufschäumen.

0,1837 g gaben 27,6 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2$:		Gefunden:
N	17,07	17,35 %.

In methylalkoholischer Schwefelsäure lagert sich die β-Hydrazonsäure zum größten Teil in das Isomere um, gleichzeitig wird die entstandene α-Säure verestert, so daß man ein Gemenge in der Reaktionsflüssigkeit vorfindet. Quantitativ wurde der Vorgang beim as. m-Xylylhydrazon (vgl. unten) verfolgt.

Wie eingangs erwähnt, unterscheiden sich die beiden isomeren Säuren auch durch den Grad ihrer Acidität; die Bestimmung der Leitfähigkeit ergab, daß ihre Dissoziation ungefähr im Verhältnis $1 : 2^1/_2$ steht. Als Lösungsmittel diente 70prozent. Alkohol, dessen Leitfähigkeit zunächst festgestellt wurde. Die Bestimmungen wurden in n/100-Lösungen bei 25° ausgeführt und ergaben als Dissoziationskonstanten folgende Werte:

α-Säure	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$
β-Säure	$3{,}31 \cdot 10^{-4}$.

Salze der Phenylhydrazonglyoxylsäuren.

Aus den alkalischen Lösungen der α-Säure krystallisieren beim Ansäuern mit Essigsäure Alkalisalze aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, jedoch keine normale Zusammensetzung zeigen, ihr Alkaligehalt entspricht etwa dem von sauren Salzen. Sie lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren, wobei der Alkaligehalt jedoch weiter abnimmt. (Das Natriumsalz enthielt 5,07 % Na, anstatt der für ein saures

Salz der Formel $C_8H_7O_2N_2Na.C_8H_8O_2N_2$ berechneten 6,57%; das Kaliumsalz 12,94 anstatt 10,6% K). Diese Salze kommen auch beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zunächst zur Abscheidung und werden erst durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt.

Ähnliche schwer lösliche Produkte erhält man ferner aus den Lösungen der α-Säure in wäßrigem Ammoniak oder Phenylhydrazin beim Ansäuern mit Essigsäure. Besonders schön krystallisiert hierbei das Ammoniumsalz, und zwar in glänzenden, gelblichen Blättern. Aus ammoniakalisch-alkoholischer Lösung setzt es sich in hell bernsteingelben, durchsichtigen, lebhaft glänzenden Prismen ab, die an der Luft sehr schnell verwittern, dabei trüb weiß werden und Ammoniak abgeben. Das Salz schmilzt gegen 175° unter lebhaftem Aufschäumen; sein Stickstoffgehalt kommt dem des normalen Salzes $C_6H_5.NH.N:CH.COONH_4$ nahe.

0,1626 g gaben 30,5 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
N	23,20	21,7 % .

Auch die β-Hydrazonglyoxylsäure liefert unter den gleichen Bedingungen ähnliche Salze, doch sind diese so leicht löslich in Wasser, daß sie nur aus ganz konzentrierten Lösungen zur Abscheidung kommen. Dagegen lassen sich aus alkalischer Lösung normale Alkalisalze von beiden Säuren gewinnen, wobei man deren Unlöslichkeit in konzentrierter Ätzlauge zur Abscheidung benutzt.

Das Natriumsalz der α-Phenylhydrazonglyoxylsäure, $C_8H_7O_2N_2Na$, krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen. Leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol. Beim Erhitzen beginnt es gegen 250° zu sintern und sich dunkel zu färben, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,209 g gaben 0,0852 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Na$:		Gefunden:
Na	12,37	12,93 % .

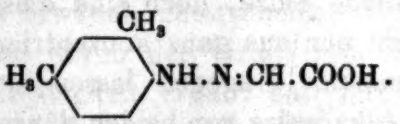
Natriumsalz der β-Verbindung. Erheblich leichter löslich wie das Isomere, scheidet es sich erst bei ziemlich starker Konzentration der Lauge als schwach gelblicher Krystallbrei (Blättchen) ab. Das Salz beginnt gegen 230° zu sintern und schmilzt unscharf gegen 273° unter Zersetzung.

0,2897 g gaben 0,1127 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2Na$:		Gefunden:
Na	12,37	12,60 %.

Die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Glyoxylsäurehydrazone lehnt sich eng an die der Phenylhydrazone an mit der Maßnahme, daß bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf die Hydrazine eine zur Lösung der letzteren erforderliche Menge Alkohol verwandt wird. Behufs Gewinnung der isomeren Formen richtet man sich bezüglich Art und Menge des anzuwendenden Alkalis nach den eingangs gemachten Angaben. Die Trennung der Isomeren gelingt durchweg mit Hilfe von Benzol, dessen Lösungsvermögen für beide Formen bei den einzelnen Derivaten ziemlich gleichmäßig steigt oder fällt. Zur vollkommenen Reinigung hat der Trennung noch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol mit oder ohne Zusatz von Wasser oder Petroläther zu folgen. Bezüglich der von beiden Formen anfallenden Mengen vergleiche die Tabelle S. 4.

as. m-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure,



α-Verbindung. Glänzende, hellgelbe Blättchen, die bei 125°—126° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die *β*-Verbindung ist hier besonders leicht zugänglich, da sie bei Gegenwart von überschüssigem Ätzkali fast ausschließlich entsteht; sie krystallisiert aus Alkohol wie Benzol in gelben verfilzten Nädelchen, die, in ein Schwefelsäurebad von 110° eingetaucht, unter Aufschäumen schmelzen. In Benzol und Chloroform erheblich löslicher wie das Isomere, sonst sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnliche.

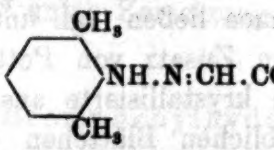
0,2147 g gaben 28,5 ccm N bei 20° und 725 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,58	14,75 %.

Die Natriumsalze beider Säuren fallen aus den natronalkalischen Lösungen auf Zugabe von konz. Lauge in glänzenden, gelblichen Blättchen an. Beide Salze liefern mit verdünnter Schwefelsäure die ursprünglichen Säuren zurück.

Umlagerung der β-Form. Das β-Hydrazon blieb in einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil reiner konz. Schwefelsäure 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die Flüssigkeit mit überschüssiger Sodalösung versetzt, wobei der entstandene Methylester krystallinisch ausfällt, während aus dem Filtrat, nachdem es von Alkohol befreit, die Säuren durch Salzsäure abgeschieden wurden. Die beiden Formen der Hydrazonsäuren wurden wieder mittels Benzol getrennt. Auf diese Weise erhielten wir etwa 30% der angewandten β-Säure unverändert zurück, ferner ca. 20% α-Säure und 40% Methylester der letzteren. Bei längerer Einwirkung der methylalkoholischen Schwefelsäure entsteht überwiegend der α-Methylester (vgl. unten).

vic. m-Xylylhydrazon[1]) der Glyoxylsäure,



α-Verbindung. Schwach gelbliche, würfelähnliche Kryställchen, die bei 142°—144° unter Aufschäumen schmelzen. Die Löslichkeit ist ähnlich der der entsprechenden as. m-Xylylverbindung.

0,1711 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 727 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,58	14,75%.

β-Verbindung. Spießige, flache, schwefelgelbe Nädelchen. Löslich wie das entsprechende as. m-Xylylderivat. Die Säure schmilzt bei 115°—117° unter Zersetzung.

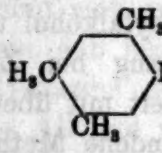
0,1467 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 725 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,58	14,98%.

[1]) Die für die Gewinnung des vic. m-Xylidins erforderlichen Xylidinrückstände verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

In methylalkoholischer Schwefelsäure (10 + 1) hatten sich bei Zimmertemperatur in 5 Stunden 50% in die α-Form umgelagert, daneben war wenig Ester dieser Säure entstanden.

ps-Cumylhydrazon der Glyoxylsäure,



Die Einwirkung der Dichloressigsäure auf ps-Cumylhydrazin vollzieht sich weniger leicht wie bei den bisher beschriebenen Derivaten, es ist deshalb erforderlich, 7—8 Stunden lang zu erhitzen. Aus 10 g Cumylhydrazinchlorhydrat wurden 7,1 g Hydrazonsäure erhalten, die sich als reine β-Form erwies. Wurde anstatt Ätzkali Pottasche verwandt, so ging die Ausbeute an Hydrazonsäure sehr zurück, aber auch hier hatten sich nur Spuren einer in Benzol schwer löslichen Form gebildet. Auf weitere Versuche wurde verzichtet, da sich die für die weitere Untersuchung erwünschten Ester beider Formen ohne Schwierigkeit gewinnen ließen (vgl. unten).

Die bei allmählichem Zusatz von Pottasche in geringer Menge erhaltene α-Form krystallisierte aus Alkohol auf Zusatz von Benzol in gelblichen Blättchen vom Schmp. 144° bis 145°.

Das β-Cumylhydrazon der Glyoxylsäure ist auch in siedendem Benzol ziemlich schwer löslich, von Alkohol, Eisessig und Chloroform wird es in der Wärme leicht aufgenommen. Aus Benzol erhält man grüngelbliche Nädelchen, aus Alkohol Büschel moosartig verzweigter Nadeln, die bei 127° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

0,1668 g gaben 20,3 ccm N bei 17° und 731 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,59	13,76 %.

Das o-Anisylhydrazon der Glyoxylsäure ist von Busch und Meussdörffer[1]) aus Dichloressigsäure und o-Anisylhydrazin bei Gegenwart von Pottasche dargestellt worden. Als wir den Prozeß bei Gegenwart von überschüssiger Kali-

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 134.

lauge sich vollziehen ließen, erhielten wir ein Hydrazon, das sich identisch mit dem eben erwähnten erwies, und zwar liegt die β-Form vor, wie schon aus den Angaben von Busch und Meussdörffer über die Löslichkeit in Benzol zu schließen war. Ein weiterer Versuch, bei dem mit Natriumbicarbonat gearbeitet wurde, lieferte in recht mangelhafter Ausbeute die gleiche Form, das Isomere scheint sich also auf direktem Wege überhaupt nicht zu bilden.

o-Chlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

α-Form: Gelbliche, stumpfe Nadeln, die bei 153°—154° unter Aufschäumen schmelzen. Kaum löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol.

0,0864 g gaben 11,6 ccm N bei 20° und 725 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$:		Gefunden:
N	14,10	14,63 %.

Die β-Form ist die von Busch und Meussdörffer a. a. O. beschriebene. Das von uns erhaltene Präparat schmolz zwischen 142°—143° unter Zersetzung. Löslichkeit in siedendem Benzol 1:50.

o-Bromphenylhydrazon.

Bei diesem Derivat sind in der zitierten Untersuchung von Busch und Meussdörffer zum ersten Male zwei Formen eines Glyoxylsäurehydrazons beobachtet worden; den dort niedergelegten Angaben sei hier nur hinzugefügt, daß die Gegenwart von Kalilauge ausschließlich die β-Form (Schmp. 147°—149°), mit Pottasche ca. 33% an α-Form (Schmp. 160°) entsteht (vgl. Tabelle S. 4). Die Umlagerung der β-Form in die isomere vollzieht sich in methylalkoholischer Schwefelsäure merklich langsamer, wie bei den bisher untersuchten Hydrazonsäuren, auch scheint die Veresterung mit der Umlagerung gleichen Schritt zu halten. Nach 8 stündigem Stehen der Lösung wurde aus der mittels Soda alkalisch gemachten Flüssigkeit in geringer Menge ein Ester vom Schmp. 139° gefällt, während das Filtrat beim Ansäuern im wesentlichen die β-Säure zurücklieferte. Bei einem weiteren Versuch ließen wir die methylalkoholische Schwefelsäure 4 Tage lang mit der β-Säure in Berührung; jetzt waren etwa 80% in den Ester

umgewandelt. Da letzterer auch aus der sodaalkalischen Lösung der α-Säure mittels Dimethylsulfat resultiert, so gehört er der α-Säure an.

Dieser α-Bromphenylhydrazonglyoxylsäuremethylester krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 139°, mit Benzol–Petroläther setzen sich derbe Kryställchen ab. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther.

Im Gegensatz zu allen anderen Abkömmlingen konnten wir bei vorliegendem Hydrazon die Umlagerung der α- in die β-Form unter dem Einfluß alkoholischen Kalis beobachten. 0,3 g α-Hydrazon blieben in ungefähr 10 ccm 20 prozent. alkoholichem Kali 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Das mittels 10 prozent. Salzsäure darauf abgeschiedene Hydrazon war bis auf ein Geringes in Benzol relativ leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt der β-Form.

m-Bromphenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf m-Bromphenylhydrazin ist langes Kochen zu vermeiden, da dadurch stärkere Verschmierungen des Materials hervorgerufen werden; der Prozeß wurde nach einstündigem Erhitzen unterbrochen. Die Hydrazonsäure fällt meist als zähflüssige, braungelbe Masse an, die nach einiger Zeit erhärtet.

α-Form. Gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 136°—139°. Sehr schwer löslich in Benzol.

β-Form. Hellgelbe Nädelchen. Schmp. 122°. Löslich in warmem Benzol.

0,1185 g gaben 11,5 ccm N bei 17,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:		Gefunden:
N	11,52	11,32 %.

p-Bromphenylhydrazon.

α-Form. Hellgelbe Nadeln, die sich gegen 130° bräunen und bei 137°, wie alle diese Hydrazonsäuren, unter Aufschäumen schmelzen.

0,0792 g gaben 8,2 ccm N bei 20° und 734 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:		Gefunden:
N	11,52	11,65 %.

β-Form. Hellgelbe Blättchen (aus Benzol), die, in Schwefelsäure von 121° getaucht, aufschäumen.

0,175 g gaben 17,5 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$:		Gefunden:
N	11,52	11,30 %.

Die Hydrazonglyoxylsäuren werden durch Benzoylchlorid in wäßriger Pyridinlösung leicht benzoyliert, und zwar tritt der Benzoylrest an die Carboxylgruppe, es entstehen also gemischte Säureanhydride der Form RNH.N:CH.COO.CO.C_6H_5. Diese Benzoylverbindungen sind, der angegebenen Konstitution entsprechend, unlöslich in wäßrigem Ammoniak und in Sodalösung; durch Alkalilauge werden sie sehr leicht verseift, während sie in wäßrigem Alkohol auch in der Wärme ganz beständig sind. Die

Benzoylverbindung der α-Parabromphenylhydrazonglyoxylsäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen, die bei 175°—176° schmelzen. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigester.

0,0847 g gaben 6,2 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_2Br$:		Gefunden:
N	8,07	8,25 %.

Benzoylverbindung der β-Form: Hellgelbe Blättchen oder Nädelchen vom Schmp. 123°. Gegenüber dem Isomeren relativ leicht löslich in Benzol, auch in den übrigen Solventien leichter löslich.

0,0582 g gaben 4,4 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_2Br$:		Gefunden:
N	8,07	8,23 %.

o-Jodphenylhydrazon.

Dieses Hydrazon konnte nur in einer und zwar der β-Form erhalten werden, es ist die bereits von Busch und Meussdörffer a. a. O. beschriebene Verbindung. Von den genannten Autoren ist bereits darauf hingewiesen worden, daß die Gegenwart des Orthosubstituenten sich u. a. in der geringeren Reaktionsfähigkeit des Hydrazins gegenüber Dichloressigsäure bemerkbar macht. Sowohl durch längeres Kochen wie auch durch nachträglichen Zusatz von überschüssigem, dichloressig-

saurem Kalium konnten wir die Ausbeute an Hydrazon etwas heben, doch wurden auch unter diesen Bedingungen kaum 20% vom angewandten Hydrazin an Hydrazonsäure gewonnen.

Umlagerungsversuche in methylalkoholischer Schwefelsäure. Nach 6stündigem Verweilen des Hydrazons in dem Reagens war kaum eine Einwirkung zu konstatieren; nach 4 Tagen war eine geringe Menge Ester entstanden, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 90° schmolz; die zurückgewonnene Hydrazonsäure erwies sich als unveränderte β-Form. Nach dem Schmelzpunkte des Esters zu urteilen, gehört auch dieser der β-Form an, denn die im Laufe dieser Arbeit untersuchten Ester der β-Hydrazonsäuren schmelzen durchweg unter 100°, die Isomeren zeigen einen erheblich höheren Schmelzpunkt. In dem vorliegenden β-Hydrazon haben wir bisher das einzige Beispiel, bei dem eine Umlagerung in die α-Form nicht eintrat.

p-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure.

Das erforderliche p-Jodphenylhydrazin wurde aus dem schwierig zu beschaffenden p-Jodanilin durch Diazotieren und Reduktion der Diazoniumverbindung nach der V. Meyerschen Methode in befriedigender Ausbeute gewonnen. Die Einwirkung von Dichloressigsäure in ätzalkalischer Lösung verlief infolge partieller Zersetzung des Hydrazins wenig glatt. Aus 5 g Hydrazin wurden 0,8 g benzolschwerlösliche und 0,3 g benzollösliche Hydrazonsäure erhalten; erstere, die α-Verbindung, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in orangegelben Nädelchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton, weniger leicht in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

0,1795 g gaben 16,2 ccm N bei 20° und 729 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2J$:		Gefunden:
N	9,68	9,89 %.

β-Verbindung. Aus Benzol in strohgelben Nädelchen, die unscharf dagegen 135° unter Aufschäumen schmelzen. Löslich in siedendem Benzol und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton. —

Versuche, aus Benzylhydrazin und Dichloressigsäure zu einem Alphylhydrazon der Glyoxylsäure zu gelangen, führten zu keinem positiven Resultat. Beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit fiel keine Hydrazonsäure aus, dagegen wies der auftretende starke Geruch nach Benzaldehyd darauf hin, daß das Benzylhydrazin sich zerlegt hatte.

Methylphenylhydrazon der Glyoxylsäure,

$$C_6H_5(CH_3)N.N:CH.COOH.$$

Methylphenylhydrazin vereinigt sich mit Dichloressigsäure in normaler Weise zu dem zu erwartenden Hydrazon. Gleichgültig, ob man die Reaktion in Gegenwart von Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat oder -bicarbonat stattfinden läßt, es entsteht stets nur ein und dieselbe Hydrazonsäure. Die Ausbeute ist sehr gut bei Anwendung von Alkalilauge. Nach der Löslichkeit in Benzol zu schließen, dürfte die β-Form der Säure vorliegen. Das gewonnene Hydrazon krystallisiert aus Alkohol oder Äther–Petroläther in glänzenden, farblosen Blättern, aus Benzol in verfilzten, feinen Nadeln; es schmilzt bei 165° bis 167° unter Zersetzung. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und heißem Wasser, leicht löslich in Aceton, schwer in Petroläther.

0,2147 g gaben 0,4783 g CO_2 und 0,125 g H_2O.
0,1937 g gaben 26,4 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	60,67	60,76 %
H	5,61	6,51 „
N	15,73	15,90 „ .

Das Äthylphenylhydrazon der Glyoxylsäure ist bereits von Elbers[1]) und zwar aus Äthylphenylhydrazin und glyoxylsaurem Kalk gewonnen worden. Wir haben die Synthese mittels Dichloressigsäure ausgeführt, fanden in der Reaktionsflüssigkeit auch nur eine Hydrazonsäure vor, die sich identisch erwies mit der von Elbers beschriebenen.

[1]) Ann. Chem. 227, 356.

Schließlich haben wir noch das

Semicarbazon der Glyoxylsäure,
$NH_2.CO.NH.N:CH.COOH$,

nach unserem Verfahren aus Semicarbazid und Dichloressigsäure dargestellt in der Hoffnung, hier 2 Formen aufzufinden. Dieses Semicarbazon ist bereits von verschiedenen Forschern erhalten worden; Darapsky und Prabhakar[1]) haben schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung von 235°—250° schwanken, sie selbst finden ihn bei 202°.

Da das Semicarbazid durch Ätzlauge verseift wird, ließen wir die Einwirkung der Dichloressigsäure bei Gegenwart von Pottasche vor sich gehen. Nach zweistündigem Kochen wurde die wäßrige Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert — das etwas wasserlösliche Semicarbazon schied sich hierbei nicht aus — und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde durch Auslaugen mit wenig Wasser von Chlorkalium befreit, darauf die Semicarbazonglyoxylsäure mittels verdünnter Sodalösung aufgenommen; zurück bleibt hierbei Hydrazindicarbonamid, das in bekannter Weise aus Semicarbazid entstand. Aus der sodaalkalischen Lösung läßt sich nun durch Salzsäure das gesuchte Semicarbazon abscheiden; durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wurde es in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt wir wie Darapsky und Prabhakar bei 202°—203° fanden. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigte, daß unser Präparat rein war.

0,1519 g gaben 42,5 ccm N bei 18° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_3H_5O_3N_3$:		Gefunden:
N	32,06	31,74 %.

Die Ausbeute an Semicarbazon ist infolge partiellen Zerfalls des Semicarbazids mangelhaft, sie betrug ca. 60% der berechneten. Eine zweite Form des Semicarbazons wurde nicht gefunden.

Brenztraubensäurephenylhydrazon ist bisher nur in einer Form bekannt; aus den eingangs erörterten Gründen

[1]) Ber. 45, 2624.

war uns daran gelegen, das mögliche Isomere zu bekommen. Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen durften wir hoffen, aus α-Dihalogenpropionsäure — wir wandten die relativ leicht zugängliche Dibromverbindung an — und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Ätzlauge oder Alkalicarbonat unser Ziel zu erreichen, um so mehr, als der Äthylester des Brenztraubensäurephenylhydrazons bereits in zwei Formen existiert.[1]) Es ergab sich jedoch, daß immer nur ein und dieselbe Verbindung gebildet wird, das bekannte, längst von Emil Fischer direkt aus Brenztraubensäure und Phenylhydrazin erhaltene Hydrazon.

B. Isomere Hydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

Die Ester der Glyoxylsäurehydrazone lassen sich nicht direkt aus Dichloressigester und Hydrazinen gewinnen, da das bei dem Prozeß erforderliche Alkali naturgemäß die Verseifung des gewünschten Esters bedingt. Die Veresterung der Hydrazonsäuren mittels Alkohol und Mineralsäure liefert, wie oben gezeigt wurde, vorzugsweise die α-Formen der Ester, so daß dieser Weg nur zur Gewinnung der letzteren in Betracht kommt. Die gebräuchliche Esterifizierungsmethode, Einleitung von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, ist nicht anwendbar, da die Hydrazone hierbei teils zerlegt werden, teils eine unten näher erörterte Kondensation erfahren, dagegen leistet die Verwendung von Alkohol und Schwefelsäure nach E. Fischer und A. Speyer[2]) gute Dienste. Für die Darstellung der β-Ester — wir haben unsere Untersuchung auf die Methylester beschränkt, da diese vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens sich für unsere Zwecke ganz geeignet erwiesen — mußte deshalb Jodmethyl oder Dimethylsulfat herangezogen werden. Jodmethyl wirkt auf die Alkalisalze der Hydrazonglyoxylsäuren erst bei höherer Temperatur (bei 100° unter Druck) ein, wodurch wieder Umlagerungen hervorgerufen werden und Gemenge der beiden Esterformen entstehen können. Der Weg über die Silbersalze ist gangbar, doch haben wir die besten Resultate mit Hilfe von Dimethyl-

[1]) Simon, Compt. rend. 131, 682.
[2]) Ber. 28, 3252.

sulfat erzielt, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet. Das Glyoxylsäurehydrazon wird in überschüssiger Sodalösung aufgenommen und mit Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine behandelt, wobei das Schüttelgefäß zur Ableitung der entweichenden Kohlensäure mit einfach durchbohrtem Stopfen, Glasrohr und Schlauch versehen ist. Zunächst wird ungefähr die berechnete Menge Dimethylsulfat angewandt und dann im Verlauf von einigen Stunden weiter kleine Portionen im Überschuß hinzugefügt, indem man gleichzeitig Sorge trägt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt. Nach 7—8stündigem Schütteln läßt man längere Zeit stehen, wobei der Ester sich krystallinisch absetzt. Auf diese Weise gelang es, die Ester in einer Ausbeute von 80—90% der berechneten Menge zu bekommen.

Die Hydrazonglyoxylsäureester zeigen weder basische noch saure Eigenschaften; durch Ätzlaugen werden sie leicht verseift, meist bereits bei gelindem Erwärmen. Sie schmelzen ohne Zersetzung.

α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters,

$C_6H_5.NH.N:CH.COOCH_3$.

Behufs Darstellung des Esters läßt man α-Glyoxylsäurephenylhydrazon in der 10fachen Menge einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil reiner konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen; die Anwendung höherer Temperatur vertragen die Hydrazonsäuren schlecht. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Sodalösung übersättigt, wobei der entstandene Methylester krystallinisch abgeschieden wird, während geringe Mengen unveränderter Säure als Natriumsalz in Lösung bleiben. — Auch aus dem β-Glyoxylsäurehydrazon entsteht nach diesem Verfahren ganz überwiegend der gleiche Ester.

Der α-Ester krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln, die bei 136° bis 137° schmelzen (ohne Zersetzung) und sich bei längerem Liegen bräunen. Die Substanz wird von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht aufgenommen, sehr leicht von Äther, Aceton, Eisessig und Essigester, auch in Petroläther ist sie

etwas löslich. Harries[1]) hat den gleichen Ester gelegentlich der Oxydation des Fumarsäuremethylesters erhalten.

Behandelt man das Hydrazon in essigsaurer alkoholischer Lösung mit Zinkstaub, so erleidet es keine Veränderung, abgesehen davon, daß ein bereits gelb oder braun gefärbtes Präparat vollkommen rein und farblos zurückgewonnen wird, so daß diese Behandlung bei der Reinigung gute Dienste leisten kann.

β-Phenylhydrazonglyoxylsäuremethylester. Wir haben diesen Ester nach zwei Methoden dargestellt einerseits, indem wir auf das Silbersalz der β-Säure, das aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als gelblicher Niederschlag gefällt wird, Jodmethyl in ätherischer Lösung einwirken ließen, andererseits nach dem oben angegebenen Verfahren mittels Dimethylfat. In beiden Fällen fiel der Ester als gelbes bis braungelbes Öl an, das nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigte; in wenig Petroläther gelöst, lieferte es in einer Kältemischung gelbliche Krystalle, die unscharf gegen 70° schmolzen. Da die β-Ester anderer Hydrazone sich leicht in reiner, krystalliner Form erhalten ließen, haben wir an diesen das Verhalten der β-Formen studiert.

as. m-Xylylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters, $C_8H_9.NH.N:CH.CO.OCH_3$.

α-Form. Da die α-Xylylhydrazonglyoxylsäure nur in geringer Menge anfällt, außerdem bei der Reaktion zwischen Dichloressigsäure und Hydrazin die Verwendung von Alkalicarbonat anstatt Alkalihydroxyd meist mangelhafte Ausbeute an Hydrazon liefert, haben wir den α-Ester aus der β-Säure mittels methylalkoholischer Schwefelsäure (1 : 10) bereitet. Hierbei vollzieht sich die Veresterung unter gleichzeitiger partieller Umlagerung in das Isomere; es resultiert ein Gemenge beider Isomeren mit überwiegend Ester der α-Form. Beide Ester lassen sich sehr leicht trennen, da der α-Ester in siedendem Petroläther fast unlöslich, das Isomere dagegen leicht löslich ist.

Der α-Ester schießt aus Benzol in feinen, verfilzten, farb-

[1]) Ber. 36, 1936.

losen bis schwach gelblichen Nädelchen an, aus Alkohol erhält man etwas derbere, seidenglänzende Nadeln. Löslich in siedendem Benzol, leichter in warmem Alkohol. Der Schmelzpunkt steigt nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 142°—143°.

0,0647 g gaben 8,1 ccm N bei 20° und 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,59	13,65 %.

β-Form. Dargestellt aus der β-Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat in Sodalösung (vgl. oben). Der Ester setzt sich aus Alkohol in schönen, glasglänzenden Nadeln, aus Petroläther bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in rhomboederähnlichen, durchsichtigen Krystallen ab, die zunächst schwach citronengelb gefärbt erscheinen, bei längerem Liegen aber orange bis orangebraun werden. (Auch der α-Ester färbt sich am Licht langsam gelb.) Schmp. 69°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

0,1192 g gaben 14,9 ccm N bei 22° und 733 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,59	13,67 %.

Beide Ester wurden in essigsaurer, alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, dabei auch die Temperatur auf 60° bis 70° gesteigert, in beiden Fällen die Substanzen aber unverändert zurückgewonnen. Sie verhalten sich in dieser Beziehung wie Benzalphenylhydrazon, das auch erst bei längerem Sieden in dem genannten Reduktionsgemisch angegriffen wird im Gegensatz zu Azoverbindungen, die bekanntlich spielend leicht reduziert werden.

ps-Cumylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

α-Form. Aus der β-Hydrazonsäure mittels methylalkoholischer Schwefelsäure, wobei die überwiegende Menge in die α-Form umgelagert wird. Die Trennung der isomeren Ester gelingt auch hier mittels Petroläther, in dem die α-Form kaum, die isomere relativ leicht löslich ist.

Hellgelbe bis grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 175°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger leicht in siedendem Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol auch in der Wärme.

0,1657 g gaben 18,9 ccm N bei 17° und 731 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,72	12,72 %.

β-Form. Aus der β-Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Aus Petroläther in gelbrötlichen, derben, spießigen Krystallen, aus Alkohol in schön ausgebildeten, glasglänzenden Nadeln oder Säulen. Durch Behandeln mit wenig Zinkstaub und Essigsäure wird die gelbrote, alkoholische Lösung hellgelb und der Ester krystallisiert nun in der gleichen hellcitronengelben Farbe aus wie das Isomere. Schmp. 86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

0,1452 g gaben 16,4 ccm N bei 16° und 737 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,72	12,76 %.

p-Bromphenylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters.

α-Form. Aus der α-Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol wie Benzol in glänzenden Nädelchen vom Schmp. 191°—192°. Der gleiche Ester resultierte aus beiden Bromphenylhydrazonglyoxylsäuren bei längerem Stehen ihrer Lösungen in methylalkoholischer Schwefelsäure.

0,1609 g gaben 0,2477 g CO_2 und 0,0543 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_2Br$:		Gefunden:
C	42,02	41,99 %
H	3,50	3,77 „ .

β-Form. Aus der β-Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat. Der erhaltene Ester krystallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 102°.

Methylphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.N:CH.CO.OCH_3 .$$

Nachdem die Methylphenylhydrazon-glyoxylsäure (vgl. oben) nur in einer Form gewonnen werden konnte, haben wir unsere Versuche auf deren Methylester ausgedehnt in der Hoffnung, entweder durch die verschiedenen Methoden der Veresterung

der Säure oder durch Umlagerung des erhaltenen Esters unser Ziel zu erreichen. Die Hydrazonsäure wurde in der 10fachen Menge methylalkoholischer Schwefelsäure (1:10) warm gelöst, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden lang gestanden, wurde sie mit reichlich Wasser versetzt, wobei der Ester als rötliches, bald krystallinisch erstarrendes Öl ausfiel. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schwach gelbliche, glasglänzende, derbe Krystalle, zu Drusen verwachsene Platten oder Säulen, deren Schmelzpunkt bei 61°—62° liegt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

0,1479 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 731 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N 14,58	14,90 %.

Sowohl das ursprüngliche schwefelsaure Filtrat wie auch die alkoholischen Mutterlaugen des Esters wurden ohne Erfolg auf die Anwesenheit eines Isomeren geprüft, auch bei der Esterifizierung der Hydrazonsäure mittels Dimethylsulfat in Sodalösung wurde ein mit obigem identischer Ester gewonnen. — Versuche, durch längeres Erhitzen der Substanz bei 100°, schließlich bei 150° eine partielle Umlagerung wie bei den übrigen Hydrazonglyoxylsäureestern herbeizuführen, führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis.

C. Umlagerungen der Hydrazonglyoxylsäureester.

1. Verhalten im Schmelzfluß.

Der α-Phenylhydrazonglyoxylsäuremethylester lagert sich beim Erhitzen auf 145°—150° partiell in die β-Form um. Aus der alkoholischen Schmelze kam neben der α-Form das Isomere als bräunliches Öl zur Abscheidung.

as. m-Xylylhydrazonglyoxylsäuremethylester.

Die α-Form wurde im Schwefelsäurebad einige Zeit bei 160° gehalten. Die heiße Benzollösung der Schmelze lieferte beim Erkalten unveränderte α-Verbindung, während dem Filtrat nach dem Verdunsten des Benzols durch Petroläther das durch Umlagerung entstandene Isomere entzogen wurde. Zum Vergleich wurde auch die

β-Form eine Stunde lang auf 150° erhitzt und darauf die Schmelze mit siedendem Petroläther behandelt. Der Rückstand erwies sich als α-Verbindung, ebenso krystallisierte von letzterer noch eine geringe Menge beim Erkalten der Petrolätherlösung aus, insgesamt 9% vom angewandten β-Hydrazon. Der Petroläther enthielt nunmehr fast reine β-Verbindung, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in den schönen, hell citronengelben Krystallen zum Vorschein kam.

Beim β-Cumylhydrazon-glyoxylsäureester war bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 175° eine Umlagerung in irgend erheblicher Menge nicht zu konstatieren, dagegen wurde das Isomere unter den gleichen Bedingungen zum weitaus größten Teil in die β-Verbindung umgelagert.

2. Verhalten in Lösung.

Während die Hydrazonglyoxylsäuren sich beim Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder weniger leicht zersetzen, zeichnen sich hier die Ester durch große Beständigkeit aus, auch hinsichtlich der Erhaltung ihrer Konfiguration. Entsprechende Versuche wurden mit den beiden Formen des as. m-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters ausgeführt, die beide in Alkohol nach zweistündigem Sieden der Lösung keine Veränderung des Schmelzpunktes aufwiesen.

3. Verhalten gegen Mineralsäure.

Die Versuche wurden zunächst in einer Mischung aus 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil Schwefelsäure, wie sie oben zur Veresterung der Hydrazonsäure benutzt wurde, angestellt; sie sollten die bei der Veresterung gemachten Beobachtungen näher verfolgen.

Versuche mit der α-Form des as. m-Xylylhydrazon-glyoxylsäuremethylesters. Der Ester blieb mit der 10fachen Menge methylalkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt, getrocknet und nun zur Lösung der entstandenen β-Verbindung mit Petroläther ausgezogen. Ungefähr 15% der α-Verbindung war in das Isomere umgelagert.

Der gleiche Versuch mit dem β-Ester ergab, daß in 20 Stunden sich etwa die Hälfte in die α-Form umgewandelt

hatte. Die Scheidung der Isomeren erreicht man immer am besten mittels siedendem Petroläther, in dem die α-Form kaum, die β-Form ziemlich leicht löslich ist. Ein weiterer Versuch in Methylalkohol mit Schwefelsäure erstreckte sich über vier Tage; hier war ein Gemenge aus $^2/_3$ α- und $^1/_3$ β-Form entstanden; ähnlich war das Ergebnis, als die Lösung einige Zeit bei 50^0-60^0 gehalten und schließlich, als sie mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt worden war. In methylalkoholischer Salzsäure ist die Umlagerungsgeschwindigkeit größer, so daß schon nach 10 Minuten ein erheblicher Anteil an α-Verbindung zu finden war; nach 17 Stunden enthielt das durch Wasser abgeschiedene Gemenge $53^0/_0$ α-Form. Ein ähnliches Resultat zeitigten Umlagerungsversuche beim ps-Cumylhydrazon; auch hier können die beiden Formen mittels Petroläther voneinander getrennt werden.

Arbeitet man mit sehr konzentrierter alkoholischer Salzsäure und läßt den Ester längere Zeit mit der Säure in Berührung, so findet eine Kondensation zwischen zwei Molekülen Ester unter Austritt von Alkohol statt. Aus dem α-Phenylhydrazon des Glyoxylmethylesters erhielten wir so mit äthylalkoholischer Salzsäure einen in schön orangeroten, feinen Nadeln krystallisierenden Körper, dem wir folgende Konstitution beilegen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,N{-}N:CH\,.\,CO\,.\,O\,.\,OC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO\,.\,CH_2\,.\,N:N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Neben der erwähnten Kondensation ist unter dem Einfluß der äthylalkoholischen Salzsäure an der Carboxylgruppe die Methyl- durch die Äthylgruppe verdrängt worden. Die intensive Farbe der Verbindung deutet auf die Gegenwart einer Azogruppe hin; mit dieser Annahme steht im Einklang, daß die Substanz durch Zinkstaub und Essigsäure sehr leicht entfärbt wird. Das fragliche Kondensationsprodukt, das man als Benzolazoacetyl-phenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters bezeichnen kann, wird in einer Ausbeute von ca. $70^0/_0$ des Ausgangsmaterials gewonnen, wenn man das α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters mit der 4 bis 5 fachen Menge konzentrierter alkoholischer Salzsäure übergießt und die Flüssigkeit ca. 14 Tage lang bei Zimmertemperatur

stehen läßt. Der Ester geht nach einiger Zeit in Lösung, dafür beginnen dann die erwähnten orangeroten Nadeln sich abzuscheiden. Durch Umkrystallisieren aus siedendem absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz vollkommen rein. Schmp. 154°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

0,1275 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1285 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3N_4$:		Gefunden:
C	63,90	64,05 %
H	5,29	5,41 „
N	16,57	16,71 „ .

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

I. 0,2387 g gaben in 20,35 g Benzol: 0,18° Depression.
II. 0,4633 g gaben in 20,35 g Benzol: 0,32° Depression.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
M.-G.	338	332	363.

Anstatt des Methylesters kann man bei obigem Kondensationsprozeß auch die Hydrazonglyoxylsäure als Ausgangsmaterial nehmen, es resultiert das gleiche Produkt, zugleicb ein Beweis, daß die fragliche Reaktion von einer Umwandlung des Methyl- in den Äthylester begleitet ist.

Durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird der Ester der Azoverbindung leicht verseift, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Carbonsäure

$$C_6H_5 . N . N : CH . COOH$$
$$CO \quad CH_2 . N{=}N . C_6H_5$$

aus; sie schießt aus siedendem absoluten Alkohol in orangefarbenen Nadeln an, die bei 225° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

0,1288 g gaben 21 ccm N bei 16° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3N_4$:		Gefunden:
N	18,07	18,19 %.

4. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Ester der Hydrazonglyoxylsäuren.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die Ester bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; in der Wärme erfolgt Acetylierung, bei den β-Hydrazonen unter gleichzeitiger Umlagerung in die α-Form.

α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters wurde mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht, das Anhydrid darauf durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit zerstört und die Essigsäure durch Soda neutralisiert. Hierbei fällt die Acetylverbindung

$$C_6H_5 . N . N : CH . COOCH_3$$
$$\dot{C}O . CH_3$$

als langsam erstarrendes Öl aus. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 105°. Leicht löslich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther, auch etwas löslich in siedendem Wasser.

0,1524 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,73	12,84 %.

Suspendiert man die Acetylverbindung in Alkohol und gibt einige Tropfen Kalilauge hinzu, so geht die Substanz bereits bei ganz gelindem Erwärmen unter Abspaltung der Acetylgruppe in Lösung. Durch Wasser wird der α-Ester ausgefällt.

Aus den beiden as. m-Xylylhydrazonen des Glyoxylsäuremethylesters wurde ein und dieselbe Acetylverbindung

$$C_6H_3 . N . N : CH . CO_2CH_3$$
$$\dot{C}O . CH_3$$

gewonnen. Sie bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose Nadeln oder Prismen, die bei 88° schmelzen. In der oben angegebenen Weise vorsichtig mit Alkali behandelt, liefert sie den α-Ester zurück.

0,1491 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
N	11,29	11,29 %.

D. Verhalten der Glyoxylsäurehydrazone und ihrer Ester gegen salpetrige Säure.

Phenylhydrazone der Glyoxylsäure.

Das α-Hydrazon wird, wie Busch und Meussdörffer[1]) bereits festgestellt haben, durch salpetrige Säure in Phenylazoformaldoxim übergeführt. Wir haben nun auch die seinerzeit noch nicht bekannte β-Verbindung in der gleichen Weise behandelt. 1 g Hydrazonsäure wurde in 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen Kalilauge in Lösung gebracht, überschüssiges Nitrit hinzugefügt und nun unter Kühlung mit Essigsäure angesäuert. Dabei beginnt das Oxim bald in orangegelben, feinen Nadeln auszukrystallisieren, durch Zusatz von etwas Salzsäure kann die Abscheidung schließlich beschleunigt werden. Das erhaltene Produkt erwies sich identisch mit dem bekannten Phenylazoformaldoxim. Irgend ein Unterschied in dem Verhalten beider Hydrazonsäuren auch in Bezug auf die Menge des anfallenden Oxims war nicht zu beobachten.

α-Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters. Der Ester wurde in Alkohol gelöst, Salzsäure und dann unter Eiskühlung wäßrige Nitritlösung im Überschuß hinzugegeben. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Minuten in Eiswasser gestanden, wurde sie mit Wasser versetzt; dabei fiel die größere Hälfte des Esters unverändert wieder aus. Das Filtrat, ammoniakalisch gemacht, lieferte das Oxim des Esters als krystalline, rote Masse, die aus verdünntem Alkohol in rubinroten Krystallen vom Schmp. 136° sich absetzt. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther. Konzentrierte Salzsäure löst mit schön blauvioletter Farbe, die nach längerem Stehen verschwindet (Übergang in chlorierte Hydrazoverbindung). Das Reaktionsprodukt ist der erwartete Benzolazoformaldoxim-carbonsäuremethylester, $C_6H_5.N{=}N.C(:N.OH).CO.OCH_3$.

0,1215 g gaben 21,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_3N_3$:		Gefunden:
N	20,29	20,37 %

[1]) Dies Journ. [2] 75, 134.

Die Ausbeute an Oxim ist recht mangelhaft, konnte auch bei weiteren Versuchen nicht merklich gehoben werden. Wählte man Essigsäure anstatt Salzsäure bei der Reaktion, so entstand überhaupt kein Oxim, auch die Anwendung von Amylnitrit hatte keinen Erfolg. Bei sehr großem Überschuß an Nitrit kamen bräunliche, seidenglänzende Nadeln zur Abscheidung, die sich gelbrot in Alkohol lösten, an der Luft aber so schnell verschmierten, daß sie einstweilen nicht weiter untersucht wurden.

as. m-Xylylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters. Unter den oben angegebenen Bedingungen mit Nitrit behandelt, lieferte die α-Form des Hydrazons beim Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit reichlich Wasser ein dunkelrotes, dickflüssiges Öl, das sich aus konzentriert alkoholischer Lösung in rubinroten Krystalldrusen absetzte. Schmp. 152°. Die Lösung in konz. Salzsäure ist dunkelblau. Die β-Verbindung lieferte Oxim nicht in isolierbarer Menge, die Substanz wurde vielmehr zum größten Teil unverändert zurückgewonnen. Die rötliche Färbung der mit Ammoniak übersättigten Reaktionsflüssigkeit deutete auf die Gegenwart von Spuren des Oxims hin.

ps-Cumylhydrazone des Glyoxylsäureesters. 0,2 g α-Verbindung wurden in Alkohol gelöst, 0,1 g Nitrit und dann unter Eiskühlung Salzsäure hinzugetropft. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel bald ein gelbes, krystallinisches Produkt aus, das sich in Alkohol bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelroten Flüssigkeit löste, aus der sich beim Erkalten schöne, spießige Krystalle von der Farbe der Chromsäure absetzten. Die Substanz erweicht über 165°, schmilzt bei 170° und besitzt alle Kennzeichen des erwarteten Oxims. — Die Untersuchung des erwähnten gelben Zwischenproduktes wurde aus Mangel an entsprechenden Mengen Hydrazonester einstweilen aufgeschoben. — Die β-Form des Hydrazons wurde auch hier durch salpetrige Säure nicht merklich angegriffen. — Das Methylphenylhydrazon der Glyoxylsäuse verhält sich gegen salpetrige Säure vollkommen indifferent, ebenso sein Methylester, dagegen erhielten wir aus Brenztraubensäurephenylhydrazon unter Abspaltung von Kohlensäure

$$C_6H_5.NH.N:C(CH_3).COOH + HNO_2$$
$$= C_6H_5.N:N.C(CH_3):N.OH + H_2O + CO_2$$

das bereits von Bamberger und Grob[1]) auf anderem Wege erhaltene Phenylazo-acetaldoxim vom Schmp. 117°—118°. Die Reaktion verläuft hier also vollkommen analog wie bei den Hydrazonen der Glyoxylsäure. Auch die Ester der Brenztraubensäurehydrazone reagieren mit salpetriger Säure, die ziemlich unbeständigen Reaktionsprodukte werden gegenwärtig untersucht.

E. Anlagerung von Phenylcyanat.

Nachdem alle Versuche, die Hydrazone der Glyoxylsäure oder deren Salze mit Phenylcyanat in Reaktion zu bringen, gescheitert waren, haben wir von dem eingangs erörterten Gesichtspunkte aus die entsprechenden Ester in die Harnstoffabkömmlinge überzuführen versucht. Bei dem zunächst herangezogenen Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters zeigte sich, daß Cyanat weder direkt noch in siedendem Benzol einwirkt, daß dagegen durch direktes Erhitzen der Komponenten auf 120° die Addition erfolgt. Man hält die Schmelze etwa 10 Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, wäscht unverändertes Cyanat mittels Petroläther weg und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Das entstandene Diphenylsemicarbazon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N . N : CH . CO . OCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CO . NH . C_6H_5 \end{array},$$

bildet farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 159°. Leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Benzol, weniger leicht in Äther, schwer in Petroläther.

0,1178 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$:		Gefunden:
N	14,14	14,18 %.

Als wir bei obigen Anlagerungsversuchen die Temperatur auf 150°—160° steigen ließen, blieb nach der Entfernung des unveränderten Cyanats ein bräunliches, nicht erstarrendes Öl zurück, in dem wir die durch Umlagerung entstandene β-Form des Hydrazonglyoxylsäureesters vermuten; danach wäre anzunehmen, daß diese Cyanat nicht zu addieren vermag. Das

[1]) Ber. 35, 70.

Diphenylsemicarbazon wird in verdünnt alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Kalilauge bereits bei ganz gelindem Erwärmen verseift; aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit fällt die

Diphenylsemicarbazonglyoxylsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N.N:CH.COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO.NH.C_6H_5 \end{array},$$

direkt krystallin aus; sie löst sich leicht in siedendem Alkohol und schießt daraus in langen, farblosen Nadeln an, die bei 191° unter Aufschäumen schmelzen, nachdem sie sich vor der Verflüssigung bereits stark gebräunt haben.

0,1536 g gaben 20 ccm N bei 16° und 739 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	14,84	14,95 %.

Unsere Bemühungen, aus den beiden Formen des Xylylhydrazonglyoxylsäureesters die entsprechenden Semicarbazone zu gewinnen, blieben erfolglos, ebensowenig gelang es, Phenylcyanat an das entsprechende α-Cumylhydrazon anzulagern, während aus der β-Form bei einer Temperatur von 170° bis 180° geringe Mengen des Semicarbazons (Nadeln vom Schmp. 215°—216°) entstanden. Unter den obwaltenden Umständen haben wir die Versuche abgebrochen, da unserem Ziele, die Konfigurationsbestimmung der beiden Hydrazonformen, auf diesem Wege nicht näher zu kommen war. —

In dem Bestreben, die Hydrazone des Glyoxylsäureanilids kennen zu lernen und auch bei diesen nach isomeren Formen zu fahnden, haben wir schließlich noch

Dichloracetanilid und Phenylhydrazin

miteinander in Reaktion zu bringen gesucht. Da bei Gegenwart von Ätzlauge das Anilid zu leicht verseift wird, wandten wir Pyridin, dann Pottasche zur Bindung frei werdender Salzsäure an. Nach zweistündigem Kochen in verdünnt alkoholischer Lösung war das Dichloracetanilid noch meist unverändert; als das Erhitzen noch einige Stunden lang fortgesetzt wurde, machte sich starker Isonitrilgeruch bemerkbar. Die Flüssigkeit blieb nun, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt worden war, über Nacht offen stehen.

Dabei hatte sich eine dunkelrote Masse abgeschieden, die aus alkoholischer Lösung schön rote, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 115°—116° lieferte. Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers zeigten, daß Formazylwasserstoff vorlag.

0,1342 g gaben 29,6 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4$:		Gefunden:
N	25,00	25,01 %.

Die Bildung des Formazylwasserstoffs ist in der Weise zu erklären, daß indermediär entstandenes Phenylhydrazonglyoxylsäureanilid — vor oder nach der Verseifung zur entsprechenden Hydrazonsäure — sich mit der äquimolekularen Menge unveränderten Phenylhydrazins unter der Wirkung des Luftsauerstoffs zum Formazylkomplex oxydiert hat unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure, entsprechend folgendem Formelbild:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.N:CH.COOH \\ + C_6H_5.NH.NH_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH-N \\ C_6H_5.N=N \end{matrix}\!\!>\!CH + CO_2 + 2H_2O.$$

Entsprach diese Annahme dem wirklichen Verlauf des Prozesses, so mußte unter den angegebenen Bedingungen Formazylwasserstoff auch direkt aus Phenylhydrazonglyoxylsäure und Phenylhydrazin zu erhalten sein. Das ist tatsächlich der Fall. Läßt man nämlich eine verdünnt alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen der genannten Verbindungen nach Ansäuern mit Essigsäure in einem offenen Gefäß stehen, so ist nach 24 Stunden bereits eine erhebliche Menge von Formazylwasserstoff in der Flüssigkeit zu finden; bei entsprechender Konzentration der Lösung kommt er direkt in schön roten Nadeln zur Abscheidung.

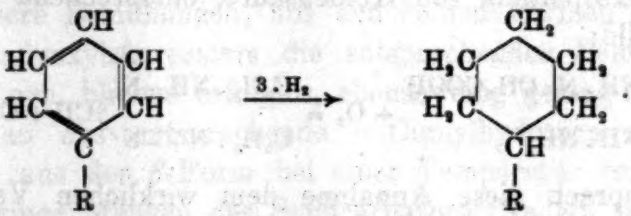
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Christiania.

Über einige höhere Homologe des Cyclohexans;

von

O. M. Halse.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich eine Reihe höhere Benzolhomologe beschrieben. Auf Veranlassung von Herrn Dr. Bödtker habe ich jetzt diese Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoffanlagerung in die entsprechenden Cyclohexanhomologe übergeführt:



Dabei kam das Verfahren von Willstätter[2]) zur Verwendung, das langsam, aber sicher, zum Ziele führte. Das als Katalyt dienende Platinschwarz wurde nach Löw[3]) dargestellt.

Die Versuchsanordnung war auch im großen und ganzen dieselbe wie bei Willstätter. Der aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff wurde aus dem Gasometer in ein zylindrisches Meßgefäß von etwa 600 ccm Rauminhalt geleitet. Durch ein Glasrohr mit Dreiweghahn steht das Meßgefäß mit der Wasserstrahlpumpe und mit der Schüttelflasche in Verbindung.

5 ccm Benzolkohlenwasserstoff, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden etwa 0,5 g Platinschwarz zugesetzt. Beim Schütteln wird der Wasserstoff anfangs ziemlich rasch aufgenommen, 200—300 ccm in der Stunde. Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt aber bald ab, und eine neue Menge Platinschwarz muß

---

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 451.

[2]) Ber. 45, 1471. [3]) Ber. 23, 289.

meistens zugesetzt werden, um die berechnete Quantität Wasserstoff hinzu zu addieren. Das Erreichen dieses Punktes ist leicht wahrnehmbar, weil hier jede Absorption auf einmal aufhört. Der Wasserstoffverbrauch war immer ein wenig größer als berechnet, wahrscheinlich, weil auch das Lösungsmittel zum kleinen Teil reduziert wurde. Die hydrierten Kohlenwasserstoffe sind in Eisessig sehr wenig löslich und scheiden sich deswegen während des Vorganges allmählich aus. Ist die Reaktion beendet, so wird mit Äther aufgenommen, das Platinschwarz abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge gewaschen, abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wird abdestilliert, und der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck fraktioniert. Er siedet gewöhnlich konstant bis zum letzten Tropfen. Die Ausbeuten waren immer annähernd quantitativ.

Da die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sämmtlich die allgemeine Formel C_nH_{2n} besitzen, haben sie alle dieselbe prozentische Zusammensetzung. Die Bestimmung der molekularen Refraktion nach der bekannten Formel:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

bietet nun ein ausgezeichnetes Mittel, um die Reinheit derselben kontrollieren zu können. Wie erwartet, liegen die Werte der Brechungsindices bedeutend niedriger bei den hydrierten als bei den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Sie sinken im Durchschnitt von 1,495 auf 1,460. Entsprechend sinken die respektiven Dichten von 0,88 auf 0,83.

Sämtliche hydrierten Kohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten von schwach benzinähnlichem Geruch; sie lösen sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, nur nicht in Eisessig.

Tertiärbutylcyclohexan (Trimethylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C(CH_3)_3 = C_{10}H_{20}.$$

4 g Tertiärbutylbenzol wurden in 10 g Eisessig gelöst und zweimal 0,50 g Platinschwarz zugesetzt.

Im Laufe von ungefähr 7 Stunden wurden 2390 ccm Wasserstoff absorbiert. Berechnet: 2300 ccm Wasserstoff.

Die ganze Menge des gebildeten Kohlenwasserstoffs destillierte bei 166°—167°. Er hat also ungefähr denselben Siedepunkt wie Tertiärbutylbenzol.

Berechnet für $C_{10}H_{20}$:		Gefunden:[1])
C	85,59	85,62 %
H	14,41	14,10 „ .

Sein spezifisches Gewicht ist $d\frac{16^0}{4^0} = 0{,}8305$, sein Brechungsindex $n_{[D]}^{16^0} = 1{,}45562$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 45{,}84. \text{ Berechnet für } C_{10}H_{20}: R_m = 46{,}18.$$

Tertiäramylcyclohexan (Dimethyläthylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\end{cases} = C_{11}H_{22}.$$

4,37 g tertiäres Amylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert; es wurden 2140 ccm Wasserstoff eingeführt. Berechnet: 2096 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{22}$:		Gefunden:
C	85,59	85,69 %
H	14,41	14,15 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 191°—192° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16^0}{4^0} = 0{,}8226$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^0} = 1{,}4538$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$$R_m = 50{,}74. \text{ Berechnet für } C_{11}H_{22}: R_m = 50{,}80.$$

Tertiärhexylclohexan (Dimethyl-n-propylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\n\text{-}C_3H_7\\CH_3\end{cases} = C_{12}H_{24}.$$

4,40 g tertiäres Hexylbenzol wurden im Laufe eines Tages hydriert; es wurden 2000 ccm Wasserstoff eingeführt. Berechnet: 1928 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{24}$:		Gefunden:
C	85,59	85,39 %
H	14,41	14,25 „ .

[1]) Die Verbrennungen wurden sämtlich nach Dennstedt im elektrischen Ofen ausgeführt.

Der Siedepunkt liegt bei 206—207° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16^\circ}{4^\circ} = 0{,}8372$. Der Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^\circ} = 1{,}4670$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$R_m = 55{,}78$. Berechnet für $C_{12}H_{24}$: $R_m = 55{,}42$.

Tertiärhexylcyclohexan (Methyldiäthylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5) = C_{12}H_{24}.$$

4,38 g tertiäres Hexylbenzol hatten nach vollständiger Hydrierung 2015 ccm Wasserstoff aufgenommen gegen berechnete 1920 ccm.

Berechnet für $C_{12}H_{24}$:		Gefunden:
C	85,59	85,29 %
H	14,41	14,07 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 207°—208° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16^\circ}{4^\circ} = 0{,}8310$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^\circ} = 1{,}4574$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 55{,}16$. Berechnet für $C_{12}H_{24}$: $R_m = 55{,}42$.

Tertiärheptylcyclohexan (Triäthylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C(C_2H_5)(C_2H_5)(C_2H_5) = C_{13}H_{26}.$$

4,32 g tertiäres Heptylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert und hatten dabei 1775 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet: 1747 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{26}$:		Gefunden:
C	85,59	85,42 %
H	14,41	14,18 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 222°—223° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16^\circ}{4^\circ} = 0{,}8388$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16^\circ} = 1{,}4658$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 60{,}14$. Berechnet für $C_{13}H_{26}$: $R_m = 60{,}03$.

Tertiärheptylcyclohexan
(Dimethylisobutylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C(CH_3)(i\text{-}C_4H_9)(CH_3) = C_{13}H_{26}.$$

4,37 g tertiäres Heptylbenzol wurden im Laufe eines Tages vollständig hydriert; es wurden 1810 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet: 1763 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{26}$:		Gefunden:
C	85,59	85,71 %
H	14,41	14,20 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 220°—221° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16°}{4°} = 0{,}8304$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16°} = 1{,}4580$ und demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 59{,}87$. Berechnet für $C_{13}H_{26}$: $R_m = 60{,}03$.

Tertiärheptylcyclohexan
(Methyläthyl-n-propylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\n\text{-}C_3H_7\end{cases} = C_{13}H_{26}.$$

4,41 g tertiäres Heptylbenzol nahmen 1850 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1780 ccm.

Berechnet für $C_{13}H_{26}$:		Gefunden:
C	85,59	84,92 %
H	14,41	14,17 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 224°—226° und das spezifische Gewicht ist $d\frac{16°}{4°} = 0{,}8406$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16°} = 1{,}4646$ und demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 59{,}88$. Berechnet für $C_{13}H_{26}$: $R_m = 60{,}03$.

Tertiäroctylcyclohexan
(Dimethylisoamylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\i\text{-}C_5H_{11}\\CH_3\end{cases} = C_{14}H_{28}.$$

4,42 g tertiäres Octylbenzol nahmen 1605 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1583 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,72 %
H	14,41	14,10 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 134°—135° unter 30 mm und das spezifische Gewicht ist $d\frac{19°}{4°} = 0{,}8512$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4685$ und das molekulare Brechungsvermögen somit:

$R_m = 64{,}14$. Berechnet für $C_{14}H_{28}$: $R_m = 64{,}65$.

Tertiärbutylcyclohexan
(Methyldi-n-propylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\n\text{-}C_3H_7\\n\text{-}C_3H_7\end{cases} = C_{14}H_{28}.$$

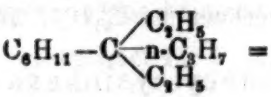
4,35 g tertiäres Octylbenzol nahmen 1580 ccm Wasserstoff auf. Berechnet 1534 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,34 %
H	14,41	14,05 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 115°—116° unter 13 mm, und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8483$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{19°} = 1{,}4717$; demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 64{,}73$. Berechnet für $C_{14}H_{28}$: $R_m = 64{,}65$.

Tertiäroctylcyclohexan
(Diäthyl-n-propylcyclohexylmethan),



$$C_6H_{11}-C(C_2H_5)(n\text{-}C_3H_7)(C_2H_5) = C_{14}H_{28}.$$

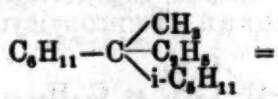
4,37 g tertiäres Octylbenzol absorbierten während der Hydrierung 1630 ccm Wasserstoff; berechnet: 1560 ccm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}$:		Gefunden:
C	85,59	85,67 %
H	14,41	14,24 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 114°—116° bei 13 mm, und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8547$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4754$; demnach ist das molekulare Brechungsvermögen:

$R_m = 64{,}68$. Berechnet für $C_{14}H_{28}$: $R_m = 64{,}65$.

Tertiärnonylcyclohexan
(Methyläthylisoamylcyclohexylmethan),



$$C_6H_{11}-C(CH_3)(C_2H_5)(i\text{-}C_5H_{11}) = C_{15}H_{30}.$$

4,40 g tertiäres Nonylbenzol nahmen 1550 ccm Wasserstoff auf gegen berechnete 1528 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}$:		Gefunden:
C	85,59	85,33 %
H	14,41	14,11 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 120°—121° bei 10 mm, und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8717$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4871$; das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 69{,}38$. Berechnet für $C_{15}H_{30}$: $R_m = 69{,}27$.

Tertiärnonylcyclohexan
(Äthyldi-n-propylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}C_2H_5\\ n\text{-}C_3H_7\\ n\text{-}C_3H_7\end{cases} = C_{15}H_{30}.$$

4,34 g tertiäres Nonylbenzol nahmen 1555 ccm Wasserstoff auf; berechnet: 1515 ccm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}$:		Gefunden:
C	85,59	85,71 %
H	14,41	14,38 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 129°—130° bei 13 mm, und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8376$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4598$; das molekulare Brechungsvermögen ist demnach:

$R_m = 68{,}72$. Berechnet für $C_{15}H_{30}$: $R_m = 69{,}27$.

Tertiärdecylcyclohexan
(Methyldiisobutylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\ i\text{-}C_4H_9\\ i\text{-}C_4H_9\end{cases} = C_{16}H_{32}.$$

4,37 g tertiäres Decylbenzol nehmen 1475 ccm Wasserstoff auf. Berechnet: 1428 ccm Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{32}$:		Gefunden:
C	85,59	85,47 %
H	14,41	14,58 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 133°—135° bei 11 mm und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8396$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4622$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 73{,}46$. Berechnet für $C_{16}H_{32}$: $R_m = 73{,}89$.

Tertiärdecylcyclohexan (Tripropylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}C_3H_7\\ C_3H_7\\ C_3H_7\end{cases} = C_{16}H_{32}.$$

4,35 g tertiäres Decylbenzol absorbierten 1475 ccm Wasserstoff gegen berechnete 1417 ccm.

Berechnet für $C_{16}H_{32}$:		Gefunden:
C	85,59	84,88 %
H	14,11	14,68 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 133°—135° bei 11 mm und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8382$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4606$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 73{,}37$. Berechnet für $C_{16}H_{32}$: $R_m = 73{,}89$.

Tertiärundecylcyclohexan
(Di-n-propylisobutylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}n\text{-}C_3H_7\\ n\text{-}C_3H_7\\ i\text{-}C_4H_9\end{cases} = C_{17}H_{34}.$$

4,37 g tertiäres Undecylbenzol addierten 1380 ccm Wasserstoff gegen berechnete 1338 ccm.

Berechnet für $C_{17}H_{34}$:		Gefunden:
C	85,59	85,37 %
H	14,41	14,35 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 148°—150° bei 10 mm und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{19°}{4°} = 0{,}8441$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{23°} = 1{,}4658$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 78{,}15$. Berechnet für $C_{17}H_{34}$: $R_m = 78{,}51$.

Tertiärdodecylcyclohexan
(Methyldiisoamylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}CH_3\\ i\text{-}C_5H_{11}\\ i\text{-}C_5H_{11}\end{cases} = C_{18}H_{36}.$$

4,36 g tertiäres Dodecylbenzol nahmen 1280 ccm Wasserstoff auf: berechnet 1257 ccm.

Berechnet für $C_{18}H_{36}$:		Gefunden:
C	85,59	85,91 %
H	14,41	14,78 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 156°—158° bei 12 mm und das spezifische Gewicht ist $d\,\frac{20{,}5°}{4°} = 0{,}8440$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20°} = 1{,}4666$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$R_m = 82{,}88$. Berechnet für $C_{18}H_{36}$: $R_m = 83{,}13$.

Tertiärtridecylcyclohexan
(Äthyldiisoamylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases}C_2H_5\\ i\text{-}C_5H_{11}\\ i\text{-}C_5H_{11}\end{cases} = C_{19}H_{38}.$$

4,47 g tertiäres Tridecylbenzol nahmen 1245 ccm Wasserstoff auf; berechnet 1222 ccm.

Berechnet für $C_{19}H_{38}$:		Gefunden:
C	85,59	85,10 %
H	14,41	14,64 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 162°—164° bei 10 mm und das spezifische Gewicht ist $d\frac{20,5°}{4°} = 0,8681$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20°} = 1,4789$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 86,98. \quad \text{Berechnet für } C_{19}H_{38}: \; R_m = 87,75.$$

Tertiärtetradecylcyclohexan (n-Propyldiisoamylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases} n\text{-}C_3H_7 \\ i\text{-}C_5H_{11} \\ i\text{-}C_5H_{11} \end{cases} = C_{20}H_{40}.$$

4,34 g tertiäres Tetradecylbenzol absorbierten 1150 ccm Wasserstoff; berechnet 1123 ccm.

Berechnet für $C_{20}H_{40}$:		Gefunden:
C	85,59	85,78 %
H	14,41	14,62 „ .

Der Siedepunkt liegt zwischen 190°—192° bei 17 mm und das spezifische Gewicht ist $d\frac{20,5°}{4°} = 0,8421$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20°} = 1,4646$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 91,95. \quad \text{Berechnet für } C_{20}H_{40}: \; R_m = 92,36.$$

Tertiärpentadecylcyclohexan (Isobutyldiisoamylcyclohexylmethan),

$$C_6H_{11}-C\begin{cases} i\text{-}C_4H_9 \\ i\text{-}C_5H_{11} \\ i\text{-}C_5H_{11} \end{cases} = C_{21}H_{42}.$$

4,50 g tertiäres Pentadecylbenzol absorbierten 1150 ccm Wasserstoff; berechnet 1108 ccm.

Berechnet für $C_{21}H_{42}$:		Gefunden:
C	85,59	85,62 %
H	14,41	14,37 „ .

Der Siedepunkt liegt bei 162°—163° unter 6 mm und das spezifische Gewicht ist $d\frac{20,5°}{4°} = 0,8797$. Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{20°} = 1,4905$ und das molekulare Brechungsvermögen ist somit:

$$R_m = 96,81. \quad \text{Berechnet für } C_{21}H_{42}: \; R_m = 96,98.$$